DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

N°402

PAR

LES SOLUTIONS LIMITES

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le 17 février 1887,

PAR

Paul MONMOINE

Né à Cognac (Charente)

Aide - Pharmacien de la Marine

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

SERRE ET RICOME, SUCCESSEURS

1887

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E DIACON (I. P. ✠), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✠ ✠✠ (I. P.) *Histoire naturelle des médicaments.* / *Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P.) ..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, Agrégé ..... *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé ..... *Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES AMIS

A MES MAITRES

P. MONMOINE.

A Monsieur MORIO

Pharmacien en chef de la Marine
Professeur de chimie à l'École de médecine de Rochefort
Chevalier de la Légion d'honneur

A Monsieur CUNISSET

Pharmacien principal de la Marine
Professeur de physique à l'École de médecine de Rochefort
Chevalier de la Légion d'honneur

P. MONMOINE.

INTRODUCTION.

La facilité avec laquelle on détermine approximativement, à l'aide de la solution titrée de chlorure de baryum indiquée par Poggiale, la quantité de sulfate de potasse introduit dans les vins par le plâtrage, m'a poussé à chercher si une méthode analogue ne pourrait servir au dosage d'un certain nombre d'autres corps. Ce procédé consiste à précipiter successivement, par des quantités de plus en plus fortes d'une liqueur titrée, des volumes égaux de liquide à analyser jusqu'à ce qu'on ait atteint ou dépassé le point où la précipitation est complète. Il a, du reste, été conseillé par quelques auteurs pour différentes substances, mais chacun d'eux n'en a fait qu'un mode d'analyse particulier à un genre de composés.

Cette même méthode, dite *dosage volumétrique par les solutions limites*, telle qu'elle est exposée ici, est rendue d'une application générale.

J'ai divisé mon sujet en deux parties :

La première est consacrée à faire ressortir les avantages sur l'analyse par les pesées de l'analyse volumétrique, à in-

diquer les cas où cette dernière ne saurait être appliquée ; enfin à développer le principe de la méthode qui fait l'objet de ce travail.

Dans la deuxième partie, je traiterai du dosage des quatre corps qui m'ont servi de champ d'expérience et pour lesquels les dosages volumétriques sont d'ordinaire peu employés.

Qu'il me soit permis, avant d'entrer en matière, d'exprimer tous mes remercîments à Messieurs les Professeurs et Agrégés de l'École supérieure de pharmacie pour l'accueil bienveillant qu'ils m'ont fait.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

PAR

LES SOLUTIONS LIMITES

PREMIÈRE PARTIE.

DES MÉTHODES EMPLOYÉES DANS L'ANALYSE QUANTITATIVE.

Les procédés volumétriques dans l'analyse quantitative n'étaient employés, il y a une dizaine d'années, que dans des cas fort restreints; depuis, ils ont pris une telle extension, qu'aujourd'hui il est bien peu de corps qui n'aient pour leur dosage des solutions titrées.

La méthode par les pesées exige, en général, beaucoup plus de temps, des manipulations pénibles qui demandent une main exercée, une certaine habitude des laboratoires; il est vrai qu'elle donne en général des résultats plus exacts.

Comme il est question dans ce travail de l'analyse volumétrique de substances qui ne sont presque toujours dosées qu'en pesant un précipité dans lequel on les a fait entrer, je vais rappeler, pour ne plus avoir, à propos de chaque

corps, à revenir sur les inconvénients des procédés ordinaires, la marche à suivre et les précautions nécessaires pour l'obtention des précipités et les traitements à leur faire subir.

La précipitation a un double but: elle sert à séparer les substances les unes des autres et à leur donner une forme qui permette de les peser avec toute la précision possible; il est évident que les résultats seront d'autant plus exacts que l'insolubilité du précipité sera plus grande et à solubilité égale qu'on prendra moins de dissolvant. Dans certaines circonstances, on devra ajouter un liquide qui facilitera la précipitation (addition d'alcool, par exemple, pour obtenir rapidement les précipités de chloroplatinate de potasse, de sulfate de plomb, etc.); l'élévation de la température, l'ébullition même seront indispensables dans quelques cas. Les précipités cristallins présentent la particularité de ne pas se former immédiatement, du moins en totalité, par le mélange des liqueurs qui doivent les produire; il faut alors agiter et abandonner le mélange pendant un temps plus ou moins long dans un endroit dont la température variera suivant les cas.

Quand on se sera assuré que la précipitation est complète, en ajoutant au liquide éclairci ou filtré une petite quantité du précipitant, on séparera alors le précipité de la liqueur dans laquelle il est en suspension. On y arrivera par filtration précédée ou non de décantation, et cela en se basant sur la constitution physique du précipité; mais avant de le recueillir, il faut attendre qu'il se soit bien rassemblé et que le liquide dans lequel il se trouve soit devenu tout à fait limpide. Les précipités pulvérulents, caséeux ou cristallins, après une forte agitation, se rassemblent en général assez promptement; les précipités gélatineux et floconneux restent très longtemps en suspension, on les rassemble en les chauffant jusqu'à l'ébullition du liquide qui les baigne.

Des filtrations.— Les filtres, lavés d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée et séchés à l'étuve, doivent être choisis de grandeur proportionnée au volume du précipité et un peu moindre que celle de l'entonnoir; leur poids est déterminé avant l'opération.

On devra verser le liquide à séparer du précipité de façon à ce qu'il vienne frapper les parois et non pas le fond du filtre; on évitera ainsi toute projection pouvant entraîner du précipité. Ce filtre aura dû être mouillé d'avance pour empêcher le ralentissement produit par les matières solides qui viendraient tout d'abord boucher les pores du papier.

Pour enlever du vase, où on a fait la précipitation, les dernières traces du précipité, on lavera à plusieurs reprises, on s'aidera d'une plume n'ayant des barbes qu'à son extrémité ou d'un agitateur revêtu d'un bout de caoutchouc, et toujours on prendra bien garde de ne pas perdre la moindre trace de liquide qui entraînerait quelques parcelles pulvérulentes. Le meilleur moyen de débarrasser parfaitement un vase difficile à laver (ballon ou fiole) de toutes parcelles de précipité, consiste à les dissoudre dans un liquide approprié, à verser la solution ainsi obtenue dans un autre vase et à précipiter. Ce procédé n'est évidemment pas applicable aux corps qui n'ont pas de dissolvants, comme le sulfate de baryte.

Pendant les filtrations, qui durent assez longtemps, on doit recouvrir l'entonnoir d'un disque de verre pour éviter l'introduction de poussières.

Lavage des précipités. — Le lavage d'un précipité a pour but de le débarrasser des matières solubles mécaniquement entraînées et du reste de la solution dont il est imprégné. A cet effet, dans la plupart des cas, on emploie l'eau chaude qui

lave et filtre beaucoup mieux que l'eau froide. Comme il faut toujours employer le moins de liquide possible, il ne faut ajouter de nouvelle eau que lorsque celle qui a déjà été versée s'est presque complètement écoulée. Le jet qu'on projette sur un filtre doit être aussi fin que possible et dirigé de la partie supérieure des parois vers le fond pour y rassembler le précipité. Certains précipités (floconneux ou gélatineux) ne se laissent laver que très difficilement, et quelquefois il est impossible d'y arriver d'une façon complète, parce qu'il s'y forme des canaux d'écoulement qu'on ne peut éviter que par une agitation souvent répétée dans le filtre lui-même. Le lavage est terminé quand une goutte de liquide filtré ne donne aucun résidu fixe à l'évaporation sur une lame de platine.

Dessiccation. — Cette opération sert à débarrasser un précipité parfaitement lavé et égoutté de l'eau dont il est humecté; elle doit être pratiquée dans tous les cas, même alors qu'une calcination sera ensuite nécessaire. Le précipité est porté à l'étuve ou sur le bain de sable où on opérera la dessiccation. Si l'on craint de déchirer le filtre en l'enlevant de l'entonnoir, on peut l'y laisser en ayant soin d'envelopper ce dernier de papier. Quand on doit peser le filtre en même temps que le précipité, on se sert de deux filtres placés l'un dans l'autre. Après la dessiccation, la différence de poids donne celui du précipité.

Calcination et incinération. — Pour assurer la dessiccation parfaite de certains précipités, fixes et inaltérables par la chaleur comme les sulfates de plomb, de baryte, on les soumet à la calcination dans un creuset de platine ou de porcelaine.

Ce traitement est aussi employé pour d'autres précipités

(phosphate ammoniaco-magnésien, oxalate de chaux, etc.), qui prennent une forme plus stable ou une composition mieux définie par perte d'un ou de plusieurs de leurs éléments. La température d'abord très modérée ne sera augmentée que peu à peu pour arriver ensuite à la chaleur rouge, sans cela la vapeur d'eau ou les matières volatiles se dégageant du précipité donneraient lieu à des projections qui feraient perdre une partie de la substance. La température finale dépendra nécessairement de la nature du corps à traiter et du produit qu'on veut obtenir. L'incinération du filtre, complément indispensable de la calcination du précipité, doit toujours s'effectuer à part. Cette incinération est souvent très difficile ou très longue; on l'active en agitant la masse dans le creuset avec un fil de platine ou bien en ajoutant de l'acide azotique ou de l'azotate d'ammoniaque quand ces composés n'auront aucune action sur les précipités.

La calcination et l'incinération achevées, on place le creuset couvert sous une cloche dont l'atmosphère est parfaitement sèche; on le laisse ainsi jusqu'à complet refroidissement, puis on pèse aussi vite que possible avec tous les soins qu'exige la détermination du poids exact d'une substance.

De l'analyse volumétrique. — L'exposé rapide qui vient d'être fait des opérations particulières à l'analyse par les poids suffit à faire comprendre que les besoins actuels du commerce et de l'industrie aient poussé les chimistes à chercher des dosages moins longs et moins laborieux. L'analyse volumétrique s'est alors imposée et a remplacé, dans bien des circonstances, les procédés jusqu'alors en usage, sans que l'exactitude des résultats ait eu à en souffrir dans la plupart des cas. Les liqueurs titrées qui en sont la base étaient faites dans l'origine de telle façon, qu'en prenant un poids fixé d'avance de la substance à analyser, le volume de solution

employé indiquait immédiatement la proportion en centièmes de l'élément cherché. Pour deux corps de même classe (deux chlorures par exemple), il fallait donc deux solutions de titre différent.

Aujourd'hui, on prépare en général les solutions titrées en prenant un nombre de grammes correspondant par litre au poids moléculaire du corps servant à leur préparation ou au dixième de ce poids moléculaire. Dans le premier cas, on a les *liqueurs normales*, dans le second les *liqueurs décimes*. Par un raisonnement bien simple, on verrait qu'avec les liqueurs normales on devra prendre de la substance à analyser un poids égal au dixième du poids moléculaire de l'élément cherché, pour que le nombre de centimètres cubes de solution employé donne de suite la quantité pour cent de cet élément. Avec les liqueurs décimes, on opérera sur dix fois moins.

Deux méthodes sont suivies dans l'analyse volumétrique : dans l'une, on dose la substance en agissant directement sur elle (alcalimétrie), ou bien (dosage du bioxyde de manganèse) on produit avec cette substance une quantité équivalente d'un autre corps facile à doser, c'est la *méthode directe*. Dans l'autre, dite *par reste*, on ajoute un excès d'un réactif précipitant ou neutralisant le composé dont on veut déterminer le poids, et c'est cet excès de la solution (d'une valeur connue) que l'on dose ensuite avec une liqueur titrée appropriée. Cette dernière méthode n'est employée que lorsque la première, moins longue, ne peut être appliquée ; ce qui se présente toutes les fois qu'on n'a pas à sa disposition une substance pouvant indiquer d'une façon nette et immédiate la fin de la réaction sur laquelle est basé le dosage. Ce réactif témoin est, dans certains cas, introduit directement dans la solution à titrer, où il agit par un changement, une production ou une disparition de couleur ou tout autre phénomène physique ou chimique facile à constater. Ailleurs, il ne peut

servir qu'en dehors de cette solution, dont une très petite portion est essayée à part après chaque addition de liqueur titrée jusqu'à ce qu'on soit arrivé au phénomène indicateur attendu; une filtration est indispensable pour certains corps avant tout essai.

La méthode volumétrique a, elle aussi, ses défauts. Mohr, dans la préface de son traité d'analyse par les liqueurs titrées, s'exprime ainsi: «L'analyse volumétrique a des avantages en ce qu'elle épargne du temps et de la peine et donne, dans la plupart des cas, des résultats aussi exacts et bien souvent plus rigoureux. On ne doit pas perdre ces avantages de vue, et les efforts que l'on tente pour les obtenir expliquent les nombreuses causes d'erreur que l'on pourrait rencontrer dans les nouvelles méthodes, par les liqueurs titrées, qui parfois sont non seulement moins certaines et moins exactes, mais encore moins promptes que par l'analyse, par les pesées. C'est ce qu'on pourrait reprocher aux procédés mis fréquemment en usage, quand après avoir séparé une substance par les opérations analytiques, il faut de nouveau la dissoudre pour la doser avec une liqueur titrée, tandis qu'il eût été peut-être plus simple de la peser directement.» Le plus grave reproche qu'on puisse faire aux procédés volumétriques est de nécessiter le jaugeage des vases gradués dont on se sert, la température de l'essai n'étant pas toujours celle à laquelle a été déterminé le volume des instruments; de plus, si on veut des résultats absolument précis, on doit aussi tenir compte de la température à laquelle a été faite la solution titrée. D'autres causes viennent encore restreindre l'emploi des solutions titrées. Pour certaines substances, aucun procédé volumétrique n'a encore été indiqué, ou ceux qui l'ont été ne sont pas toujours recommandables; les raisons en sont nombreuses, nous allons les passer rapidement en revue.

D'abord, les analyses à la touche dont il a été question

plus haut sont ennuyeuses ; on est exposé à dépasser le point où on devrait s'arrêter ; et pour arriver à un résultat satisfaisant, on conseille de faire deux essais : le premier ne servant qu'à donner une simple indication de la valeur approximative du produit, dans le second, on ira avec précaution quand on approchera du terme de la réaction déjà à peu près déterminé. Enfin, pendant l'opération, on perd toujours une partie de la liqueur sur laquelle on agit, d'autant plus grande qu'on voudra une plus grande exactitude dans les résultats.

Les réactions sur lesquelles on pourrait baser un dosage n'ont pas toujours ces réactifs témoins dont il a déjà été question, ou si elles en possèdent, ils sont peu sensibles, manquent de netteté, ou demandent beaucoup de temps pour donner leurs indications. Ainsi rien ne serait plus exact que de doser le baryum par une solution titrée d'acide sulfurique, si, quand tout le baryum est précipité à l'état de sulfate, un nouveau composé pouvait par une addition d'acide se former manifestement au sein de la liqueur. Le titrage des chlorures, au moyen de la solution d'azotate d'argent, en présence du chromate de potasse, donne des indications qui souvent manquent de précision, le moment où le chromate d'argent commence à se produire étant difficile à saisir à cause de la présence du témoin coloré, surtout si on n'en a mis une trop grande quantité.

On a proposé certains procédés volumétriques dans lesquels la précipitation complète est reconnue à ce que, la liqueur titrée ajoutée, ne donne plus de trouble dans le liquide éclairci. Ce mode opératoire est mauvais, car, pour éviter l'entraînement mécanique par le précipité du sel dissous dans la solution, il faut agiter à plusieurs reprises, et alors on retarde beaucoup l'opération.

Dans bien des circonstances, pour avoir une exactitude

suffisante, on doit opérer à une température déterminée, qu'il faut maintenir pendant toute l'expérience.

La composition du précipité qui sert de point de départ à un dosage n'est pas toujours la même, elle peut varier suivant une foule de circonstances, concentration, acidité, température, etc. La présence de certains composés dans la liqueur à essayer pouvant faciliter la dissolution du précipité, si on n'y prend garde, on s'expose à de graves erreurs.

Il faut vérifier la valeur avant chaque essai des solutions qui, comme celles de permanganate de potasse, de protochlorure d'étain, peuvent s'altérer au contact de l'air. Dans la plupart des cas, elles n'ont pas de force déterminée, on en prend le titre le jour de l'expérience.

On a conseillé bon nombre de méthodes d'analyse, exigeant pour un seul dosage plusieurs solutions titrées différentes. Des calculs ennuyeux, des appareils particuliers viennent encore compliquer des procédés simples en apparence. Le prix du réactif dans les usages industriels doit entrer en considération.

Tous ces faits sur lesquels nous aurons occasion de revenir à propos des substances, dont le dosage est indiqué plus loin, nous expliquent pourquoi la méthode volumétrique est souvent délaissée pour les procédés en général plus longs et plus minutieux des pesées.

Principe de la méthode des solutions limites.

La méthode des solutions limites pourra rendre des services dans bien des cas, où pour les raisons que nous venons de signaler le dosage volumétrique ordinaire présenterait des inconvénients sérieux.

Le principe de cette méthode que nous allons maintenant développer a servi à Bödeker pour le dosage des tannins. «A cet effet, il plaçait dans divers verres à précipiter des volumes égaux de solution de tannin, et y ajoutait des quantités croissantes d'émétique jusqu'à ce qu'une goutte de liquide filtré fournît sur la lame de platine, avec le zinc et l'acide chlorhydrique, une légère tache d'antimoine au bout de 5 minutes.»

Une semblable manière d'opérer pourrait être mise à profit pour le dosage d'un grand nombre de substances, mais le nombre des essais à effectuer pour arriver à un résultat dépendra de la richesse de la solution et de l'approximation cherchée. Si on veut arriver à des résultats précis, et que le corps à doser soit en quantité un peu notable, cette méthode devient très longue et très ennuyeuse. En modifiant la marche de l'opération, on peut arriver d'une façon méthodique et assez rapide à l'approximation désirée. Soit à déterminer la quantité *a* d'un élément contenu dans un produit A soluble dans l'eau.

On prend 10 grammes de A, on les dissout dans de l'eau distillée, de façon à obtenir un volume de 100^{cmc} ; on répartit également ces 100^{cmc} dans 10 verres à expérience, dont chacun contiendra par conséquent 10^{cmc} de solution correspondant à 1 gramme de A.

D'autre part, on fait avec un corps B une solution titrée, dont 1 cent. cube précipite exactement 10 centigrammes de l'élément *a* à doser dans A.

On verse 1^{cmc} de la solution titrée dans le premier verre.
— 2^{cmc} — dans le deuxième verre,
— 3^{cmc} — dans le troisième verre,
et ainsi de suite jusqu'au dernier, dans lequel on mettra 10 centimètres cubes de la solution de B.

Il est évident que si les 10 grammes de A ne contenaient

que de l'élément *a* précipitable par B, dans le dernier verre seulement la précipitation serait complète et il n'y aurait un excès d'aucun des deux corps réagissant, ce que l'on pourrait constater en filtrant et ajoutant à la liqueur séparément de l'une ou de l'autre solution, rien ne se produirait plus. Mais si A contient une ou plusieurs autres substances unies à l'élément à doser, il faudra un nombre *moindre* de centimètres cubes de la solution titrée de B. Si après avoir laissé la réaction s'opérer, on filtre le liquide de chaque verre, si on ajoute dans chaque liqueur limpide une nouvelle quantité de solution quelconque cette fois de B, on verra que dans certains verres on aura une précipitation, les quatre premiers par exemple, tandis que dans le cinquième et à plus forte raison les suivants, aucun trouble ne se manifestera. On en conclura que les 10 cent. cubes de solution de A qui renferment 1 gramme de ce corps contiennent plus de 40 centigrammes et au maximum 50 centigrammes de l'élément *a* à doser.

Maintenant, répartissons comme précédemment 100 centimètres cubes de la même solution de A dans 10 autres verres et précipitons dans chacun d'eux, par 4 centimètres cubes de la première solution, 40 centigrammes de *a;* si nous nous servons d'une solution au $^1/_{10}$ de la première, en recommençant la série des précipitations complémentaires par 1, 2, 3.... 10 centim. cubes de la nouvelle liqueur titrée, après filtration, nous constaterons que la précipitation totale est opérée, par exemple par 6 centimètres cubes. La substance A contient donc plus de 45 p. 100 de *a* et au plus 46 p. 100. La solution, dont 1 centimètre cube sature 0 gr. 10 de substance à doser et que nous appellerons la solution N° 1, donnera seule l'approximation au dixième pour une prise d'essai de 10 grammes.

La solution au dixième de la précédente (solution N° 2)

donnera, en opérant comme il vient d'être indiqué, l'approximation au centième.

La solution au centième de la première (solution N° 3) donnerait, en suivant une marche analogue, l'approximation au millième.

Certaines solutions titrées N° 1, faites en suivant les données fournies plus haut, seraient trop concentrées et ne pourraient être ainsi préparées à cause de la faible solubilité du corps qu'elles doivent contenir; dans ce cas on ne se sert que des solutions 2 et 3.

On peut néanmoins, avec la solution 2, obtenir la même approximation qu'avec la solution 1, en faisant une prise d'essai d'un gramme au lieu de 10 grammes. Le volume de la dissolution totale devra toujours être de 100 centimètres cubes, mais chaque verre ne contiendra plus que 0 gr. 10 de substance dissoute.

La solution 3 servira à donner l'approximation au $^1/_{100}$ et non celle au $^1/_{1000}$ qu'elle donnait précédemment.

Rien n'est plus simple, d'après ces indications, de doter un corps d'un procédé rapide de dosage; il suffit, ce corps étant donné, de trouver un composé le précipitant complètement et toujours dans les mêmes conditions; on fait avec ce dernier une liqueur titrée, dont 1 centimètre cube précipite 0 gr. 10 ou 0 gr. 01 du premier, on a ainsi la solution 1 qui sert alors à préparer les autres. On voit qu'on n'a plus à se préoccuper ici d'un réactif témoin, c'est la solution elle-même qui va remplir ce but.

On a supposé jusqu'à présent que le corps à doser était soluble dans l'eau distillée; s'il ne l'était pas, on peut avoir recours aux acides ou autres composés facilitant la dissolution, mais il faut se garder d'introduire des substances qui pourraient nuire à la précipitation ou précipiter elles-mêmes par le corps dissous dans la solution titrée.

Les instruments nécessaires à ce mode de dosage sont peu compliqués, deux ou trois séries de 10 verres à expérience, deux séries de 10 tubes (dans le cas où l'ébullition favoriserait la précipitation), des supports en verre pour petits filtres sans plis, des agitateurs, une pipette de 10 centimètres cubes, enfin, une burette graduée par centimètre cube, tous objets qui sont d'un usage courant dans les laboratoires.

Comme on n'a toujours qu'une très petite quantité de liquide à filtrer, qu'on peut consommer un certain nombre de filtres, l'emploi des filtres sans plis ne nécessitant pas d'entonnoir doit être préféré.

La dénomination donnée à ce procédé de *dosage volumétrique par les solutions limites* lui convient-elle bien ? Elle semblerait faire croire que les solutions varient de concentration, les volumes employés restant toujours les mêmes, mais elle signifie en réalité : Méthode servant à doser un corps à l'aide de solutions titrées qui en déterminent le poids dans des limites aussi rapprochées qu'on le voudra. (Pour chaque approximation (au $^1/_{10}$, au $^1/_{100}$, etc.), la solution reste la même. ce sont les volumes employés qui varient). Il était difficile de donner à trois ou quatre mots le sens exact de toute cette phrase ; c'est pour cette raison que, malgré son défaut qui n'est du reste qu'apparent, nous avons adopté le titre ci-dessus.

DEUXIÈME PARTIE.

La méthode des solutions limites a été appliquée au dosage de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique, du calcium et du plomb. Pour chacun de ces corps, sans parler des procédés par les pesées, dont les inconvénients généraux sont presque tous les mêmes et ont été exposés déjà, je dirai les principales méthodes volumétriques qui ont été conseillées, pour en faire ressortir les défauts.

Je traiterai ensuite de la marche à suivre pour préparer les liqueurs, surtout au point de vue du titre à leur donner quand il ne pourra être conforme au principe établi ; enfin, dans certains cas particuliers, des modifications devront être apportées au mode opératoire.

ACIDE SULFURIQUE,

Les procédés volumétriques de dosage de l'acide sulfurique sont les suivants :

1° Dosage par l'azotate de plomb en présence de l'iodure de potassium (procédé de M. Levol).

La liqueur neutralisée, si elle est acide par de la magnésie blanche et filtrée pour séparer l'excès de ce dernier corps, est additionnée d'une solution au dixième d'iodure de potassium. On verse alors dans le mélange, à l'aide d'une burette graduée, une solution titrée d'azotate de plomb. Il se forme

d'abord un précipité jaune d'iodure de plomb qui se dissout par l'agitation tant que l'acide sulfurique n'a pas été complètement précipité. On reconnaît la fin de l'opération quand la liqueur a pris une coloration jaune persistante.

La liqueur titrée contient 0,0413 d'azotate de plomb par centimètre cube, précipitant 0,010 d'acide sulfurique ou 1 gr. pour 100 centim. cubes.

Cette méthode offre des inconvénients assez sérieux: la coloration persiste souvent assez longtemps, alors même que tout l'acide sulfurique n'a pas été précipité. La réaction a lieu plus rapidement si les liqueurs sont étendues ou si l'on chauffe; mais, dans ces conditions, l'iodure de plomb se dissout et ne remplit plus son rôle d'indicateur. De plus, la présence des chlorures métalliques, de l'acide chlorhydrique et aussi des sels ammoniacaux nuit à l'opération.

2° Pappenheim a modifié le procédé précédent: au lieu d'ajouter l'iodure de potassium à la solution de sulfate, il cherche la fin de la précipitation en touchant un papier ioduré. De cette façon il évite seulement le défaut résultant de la formation trop hâtive de l'iodure de plomb au sein de la liqueur à doser, mais alors l'essai à la touche doit se faire après filtration, le sulfate de plomb lui-même jaunissant le papier humide d'iodure de potassium.

Dosage avec les sels de baryum.

3° *Procédé de Pellet.* – On précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum, puis cet excès par du chromate jaune de potasse, enfin, on dose le chromate de potasse à l'aide des solutions titrées de perchlorure de fer et

de permanganate de potasse; ce procédé demande beaucoup de temps et est peu pratique.

4° Charles Mohr, la liqueur dans laquelle on veut doser l'acide sulfurique étant neutralisée presque complètement par du carbonate de soude, précipite aussi cet acide par une solution titrée de chlorure de baryum employée en excès. On laisse digérer quelque temps à chaud, on précipite ensuite l'excès de chlorure de baryum avec du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque pure, on recueille sur un filtre le précipité formé de sulfate et de carbonate de baryum, on le lave parfaitement jusqu'à ce que l'eau n'agisse plus sur le papier de tournesol rougi et l'on mesure par les procédés alcalimétriques la quantité de carbonate de baryte. On en déduit le nombre de centimètres cubes de chlorure de baryum nécessaires à la formation de ce précipité, et par différence celui qu'il aurait fallu pour précipiter complètement et seulement l'acide sulfurique. Connaissant le titre de la liqueur de sel de baryum, il est facile de trouver le poids du corps dosé.

Les opérations multiples que nécessitent ces deux derniers procédés, sans compter les cas où ils ne sont pas applicables (notamment en présence des phosphates, oxalates, etc.), les ont fait abandonner.

Les deux méthodes suivantes, dues à Wildenstein, sont d'un usage plus fréquent.

5° *1re Méthode.* — On précipite avec une solution titrée d'un sel de baryum et on mesure avec le chromate de potasse l'excès de sel ajouté. La fin de l'opération est indiquée par une légère teinte jaune que prend ce liquide éclairci. On évite ainsi toute espèce de filtration, mais le liquide à précipiter ne doit pas renfermer de carbonates alcalins et doit être additionné d'ammoniaque, privée d'acide carbonique;

les sulfates métalliques colorés (de cobalt, nickel, cuivre, fer), qui pourraient par leur coloration masquer la teinte produite par le chromate de potasse, doivent être éliminés en faisant bouillir avec du carbonate de soude. Ce procédé ne peut servir dans les dissolutions neutres où il y a des acides précipitables par les sels de baryum (acides phosporique, tartrique, oxalique, etc.)

6° *2e Méthode.* — On précipite à l'aide d'une solution titrée de chlorure de baryum en liqueur acidulée par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

Pour pouvoir essayer la liqueur facilement, le précipité demandant un temps assez long pour se déposer, l'auteur emploie un petit siphon dont l'extrémité, plongeant dans le liquide, a la forme d'un petit entonnoir renversé et est recouvert d'un morceau de coton sur lequel on a placé une feuille double de papier à filtrer, le tout est serré contre les bords avec un fil ciré; l'autre extrémité porte un tube en caoutchouc qui peut être fermé à l'aide d'une pince de Mohr.

Pour faire un dosage, on commence par remplir le filtre-siphon d'eau chaude; pour cela, on en verse dans le vase à précipiter jusqu'à ce que l'appareil soit amorcé, on laisse couler l'excès du liquide qu'on remplace par la solution chaude de sulfate; on verse alors peu à peu la liqueur titrée de chlorure de baryum, on agite, et après quelques instants on reçoit dans un verre, par le siphon, la liqueur filtrée en quantité supérieure à celle qu'il contient, on y ajoute quelques gouttes de chlorure de baryum. Si la précipitation n'a pas été complète, on verse ce premier essai dans le reste du liquide, on ajoute encore du chlorure de baryum, on refiltre et ainsi de suite.

Du nombre de centimètres cubes employés, connaissant

la valeur de la solution de chlorure de baryum, on déduit le poids de l'acide sulfurique dosé.

L'emploi des solutions limites, basé sur la même réaction (précipitation du sulfate de baryum), nous dispensera de l'usage du filtre-siphon, nécessitant un appareil spécial et des soins ennuyeux qu'on doit prendre pour éviter de déchirer le filtre pendant l'agitation des liquides.

Dosage de l'acide sulfurique par les solutions limites de chlorure de baryum.

La précipitation de l'acide sulfurique d'un sulfate par une solution de chlorure de baryum se produisant suivant l'équation

$$Cl^2Ba + 2H^2O + SO^4H^2 = SO^4Ba + 2H^2O + 2HCl$$

chlorure de baryum cristallisé $SO^3 + H^2O$

en introduisant dans cette formule les poids moléculaires, on verrait que 80 grammes d'acide sulfurique anhydre (SO^3) exigent, pour être complètement précipité, 244 gram. de chlorure de baryum cristallisé. De ces données on déduit que pour 1 gr. d'anhydride sulfurique il faudrait 3 gr. 05 de chlorure de baryum.

Si nous faisions donc une solution contenant 305 gr. de chlorure de baryum par litre, chaque centimètre cube précipiterait 0 gr. 10 d'acide sulfurique anhydre, et nous devrions faire une prise de 10 gr. pour chaque série d'essais. Mais on comprend qu'une telle solution serait trop concentrée ; on ne se servira donc que de la solution 2 pour l'approximation au $^1/_{10}$: cette solution contiendra 30 gr. 50 par litre, et 1 centimèt. cube précipitera 0 gr. 01 d'acide sulfurique. La prise d'essai pour chacune des approximations cherchées sera de 1 gr. dissous

dans 100 centimèt. cubes d'eau distillée, contenant $^1/_{20}$ d'acide chlorhydrique. Il est bien entendu que lorsqu'on voudra l'approximation au millième, nécessitant trois séries d'essais, on fera immédiatement toute la solution en prenant 3 gr. de substance dans laquelle on veut doser l'acide sulfurique, et les dissolvant dans 300 centimèt. cubes de liquide. Le premier tiers servira pour l'approximation au $^1/_{10}$, le 2e pour celle au $^1/_{100}$, enfin, le 3e pour celle au $^1/_{1000}$.

Remarque.—On sait avec quelle difficulté on arrive à filtrer, dans les conditions ordinaires, une liqueur tenant en suspension du sulfate de baryum; pour éviter cet inconvénient, on a proposé d'ajouter à la solution de sulfate du chlorhydrate d'ammoniaque qui facilite la précipitation, ou bien encore de l'amidon. Cette dernière substance à une dose très faible, donnant de très bons résultats, devra être employée. Pour cela, aux 10 centimèt. cubes de liqueur à doser versés dans un tube, on ajoute de l'amidon (1 centigr. environ), on porte le tout à l'ébullition et on opère ensuite suivant le mode habituel.

L'acide sulfurique des sulfates insolubles, tels que gypse, sulfate de plomb, de strontiane, alun de chrome, etc., pourra être dosé après décomposition par le carbonate de soude. Cependant pour le sulfate de plomb, le dosage de ce métal, après dissolution dans le tartrate d'ammoniaque par la méthode indiquée plus loin à l'analyse quantitative du plomb, conduira plus rapidement à la connaissance du poids de l'anhydride sulfurique.

Plâtrage des Vins.

Pour le plâtrage des vins, on se sert généralement d'une solution dont 10 centimèt. cubes correspondent à 4 gr. de sulfate de potasse par litre, en opérant sur 10 centimètres cube de liquide vineux.

Si on n'avait pas à sa disposition cette solution, on pourrait se servir de la liqueur indiquée plus haut, étendue de trois fois son volume d'eau distillée contenant $^1/_{20}$ environ d'acide chlorhydrique; on a vu que 1 centimèt. cube de solution 2 précipite 0 gr. 01 d'anhydride sulfurique, ce qui correspond à 0,02175 de sulfate de potasse; donc 1 centimèt. cube de la nouvelle liqueur en précipitera $^{0,02175}/_4$, ce qui donne par centimèt. cube de liqueur employée 0 gr. 54375 de sulfate de potasse par litre, en opérant sur 10 centimèt. cubes de vin.

De sorte que si dans 10 centimèt. cubes d'un vin pour précipiter complètement le sulfate de potasse, il faut 6 centimèt.cubes de la solution, nous saurons que ce vin en contient au maximum $6 \times 0,54365$ et plus de $5 \times 0,54375$ par litre.

Les solutions limites de chlorure de baryum pourront servir dans l'essai des pyrites. A cet effet, on dosera l'acide sulfurique contenu dans le sulfate de soude, produit du traitement par la chaleur d'un mélange intime de pyrite en poudre fine avec du carbonate de soude et du chlorate de potasse, ou avec du carbonate de soude et du salpêtre.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

Les procédés volumétriques pour la détermination du poids de l'acide phosphorique contenu dans les phosphates sont généralement inférieurs aux dosages par les pesées : leur nombre est cependant assez grand.

1° Au moyen des sels de fer et du caméléon (Raewski). — On dissout le composé qui contient l'acide phosphorique dans l'eau distillée ou acidulée plus ou moins par de l'acide chlorhydrique, on ajoute de l'acétate de soude et on précipite par un léger excès de perchlorure de fer. On lave le précipité et après dissolution dans l'acide chlorhydrique, on réduit par le zinc le perchlorure de fer ; enfin, on détermine la quantité de protochlorure de fer qui s'est formé à l'aide d'une dissolution de permanganate de potasse.

La composition du précipité obtenu par l'action du phosphate dissous sur le sel de fer, n'est pas assez constante pour qu'on puisse conclure la richesse en acide phosphorique du simple dosage du fer.

2° Sels ferriques seuls (Liebig). — Ce procédé est basé sur la décomposition de l'acétate de fer peroxydé par les phosphates solubles dans l'acide acétique. Le phosphate doit se trouver en liqueur contenant un peu d'acétate de soude et beaucoup d'acide acétique sans aucun autre acide libre. On précipite l'acide phosphorique dans cette liqueur par des solutions de perchlorure de fer ou d'alun de fer ammoniacal, dont les titres ont été indiqués par Liebig et qu'il est inutile de rappeler ici.

On verse ces liqueurs titrées à l'aide d'une burette, jusqu'à ce qu'on ait ajouté un très léger excès de sel de peroxyde de fer, ce qu'on reconnaît à la coloration bleue, produite par le bleu de Prusse, formé à l'aide du ferrocyanure de potassium. Le phosphate de fer produisant la même réaction bleue, on ne peut l'essayer dans la liqueur même; il faut filtrer préalablement après chaque précipitation. C'est donc un essai à la touche après filtration.

Cette méthode, assez longue, ne peut être du reste employée que pour les phosphates alcalins, ceux de chaux, de baryte et de quelques autres métaux, mais elle est inapplicable avec ceux de fer d'alumine, de plomb, etc., à cause de la nature de l'acidité.

La première observation sur le procédé précédent s'applique aussi à celui-ci.

3° *Avec les sels d'urane.*— La réaction sur laquelle s'appuie cette méthode a été indiquée pour la première fois par Pincus. L'acétate d'urane versé dans une dissolution d'acide phosphorique tribasique, sans autre acide libre que l'acide acétique et en présence de l'acétate de soude, donne un précipité insoluble dans cette liqueur et de composition constante. Pour reconnaître la fin de la réaction, on se sert du prussiate jaune de potasse; ce composé forme avec la solution d'urane un précipité brun, et quand les deux liqueurs sont étendues, il se produit encore une coloration brun-rouge. On opère par touche sans filtration, le ferrocyanure de potassium n'étant pas coloré par le phosphate d'urane lavé, ce qui n'arrive pas avec le phosphate de fer comme on l'a déjà vu. Si la quantité d'acétate de soude est trop considérable, la production de la coloration brune sur le ferrocyanure de potassium ne se produit pas de suite: c'est là une cause d'erreur. On voit facilement l'avantage de ce pro-

cédé sur les deux précédents ; cependant, le commencement de la production de la coloration est toujours difficile à saisir, car elle se manifeste tout d'un coup, et rien n'indique avant, qu'on est rapproché ou éloigné de la réaction finale. L'opération est aussi délicate quand on n'ajoute la liqueur que goutte à goutte et qu'on fait de nombreux essais.

On a aussi conseillé de verser la liqueur d'urane jusqu'à ce qu'on ait observé une forte coloration avec le prussiate jaune, puis avec une seconde burette verser une solution titrée de phosphate double de soude et d'ammoniaque, tant que la couleur brune apparaît encore. Si le procédé est simplifié, les calculs sont par contre plus compliqués. L'oxyde jaune qui sert à préparer l'acétate d'urane doit être exempt de protoxyde, ce dont on s'assurera au moyen du caméléon. On ne se servira aussi que d'acide acétique pur, sans matières empyreumatiques, qui ramèneraient l'oxyde d'urane à l'état de protoxyde.

4° *Avec les sels de plomb.* — Ce procédé est basé sur la faible solubilité du phosphate de plomb dans une liqueur ne contenant d'acide libre que l'acide acétique. On se sert d'une solution titrée d'acétate de plomb ou d'azotate (mais alors il faut ajouter de l'acétate de soude) qu'on verse dans la liqueur où l'on veut doser l'acide phosphorique, jusqu'à ce que le liquide éclairci ou filtré ne donne plus de précipité par l'addition d'une goutte de solution de sel de plomb.

Comme on ne doit opérer qu'en l'absence des chlorures, des sulfates et de tout autre acide libre que l'acide acétique, il vaut mieux d'abord précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, dissoudre ce précipité lavé dans l'acide acétique, puis on titre. Ce mode de dosage est peu employé à cause des nombreuses filtrations ou du temps

qu'il faut pour laisser éclaircir la liqueur; de plus, le phosphate de plomb est un peu soluble dans l'acide acétique.

Schwarz a modifié la méthode : au lieu de précipiter l'acide phosphorique juste par la quantité suffisante de sel de plomb, il ajoute un volume connu, mesuré et en léger excès de ce dernier, puis on dose cet excès avec le bichromate de potasse en reconnaissant la fin de la précipitation à ce qu'une goutte de la liqueur contenant un léger excès de bichromate donne une coloration rouge avec le nitrate d'argent.

5° *Procédé de M. E. Perrot.* — On dissout la substance dont on veut doser l'acide phosphorique dans l'eau acidulée par l'acide azotique, on précipite ensuite la solution filtrée par de l'ammoniaque ajoutée en excès. On jette le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau ammoniacale, on le dissout alors en l'arrosant d'acide acétique. Après dissolution complète des phosphates solubles, on réunit les eaux provenant du lavage du résidu insoluble à la solution acétique, on ajoute de nouveau de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un précipité ne se dissolvant plus par l'agitation; une goutte d'acide acétique doit suffire à rendre la limpidité à la liqueur. On y verse alors 100 centimèt. cubes d'une solution d'argent préparée de telle façon qu'ils précipitent 0 gr. 710 d'acide phosphorique; il se forme aussitôt le précipité jaune caractéristique de phosphate d'argent insoluble dans l'acide acétique, mais soluble dans l'ammoniaque. On le laisse déposer et on ajoute ensuite à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de centimètre cube jusqu'à cessation complète du précipité ou du louche de chlorure d'argent d'une solution de sel marin, telle que 100 centimèt. cubes précipitent 0 gr. 50 d'argent. De la quantité de cette dernière solution employée on conclut par différence la quantité de solution d'argent nécessaire à la précipitation de l'acide phosphorique et par-

tant, le poids de ce dernier. Cette méthode est, on le voit, assez compliquée : elle exige deux solutions titrées et des calculs qui sont toujours un obstacle à l'emploi d'un procédé. M. Sambuc a modifié les titres des solutions de façon à écarter ce dernier inconvénient. Au lieu de titrer la solution de chlorure de sodium de façon qu'elle précipite un poids déterminé d'argent, M. Sambuc compose la liqueur de manière que la lecture du nombre de centimètres cubes employés donne directement en milligrammes la proportion d'acide phosphorique correspondant à l'argent resté dissous.

En retranchant de 100 le nombre de centimètres cubes de solution salée dont on s'est servi, on aura le nombre de milligrammes d'acide phosphorique contenu dans la substance analysée.

6° Van den Pforten a enfin indiqué un procédé de dosage de l'acide phosphorique assez laborieux, mais qui donne de bons résultats. On précipite complètement dans la liqueur à titrer l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque avec les précautions indispensables. Le précipité de phospho-molybdate d'ammoniaque est recueilli sur un filtre et lavé avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque. Cela fait, on le dissout dans l'ammoniaque, on ajoute de l'eau distillée pour avoir un volume exactement déterminé, et on en prélève un volume connu que l'on verse dans un ballon contenant du zinc et de l'acide chlorhydrique. Tout l'acide molybdique est ainsi transformé après un certain temps en sesquioxyde. Le volume d'une solution titrée de permanganate de potasse nécessaire pour oxyder complètement ce sesquioxyde, permet de déterminer l'acide molybdique existant dans le phospho-molybdate précipité et de là, connaissant la composition de ce dernier corps, on en conclut la richesse en acide phosphorique du liquide sur lequel on a opéré.

Dosage de l'acide phosphorique par les solutions limites d'azotate de bismuth.

Les nombreuses précautions à prendre, l'hésitation qu'on éprouve dans la recherche de la réaction finale, les conditions d'acidité dans lesquelles on est obligé d'opérer, enfin, le prix du réactif dans quelques cas, font que les méthodes qui viennent d'être mentionnées sont peu applicables. Les solutions limites dont il va être question n'offrent aucun de ces inconvénients.

Le réactif qui présente le plus d'avantages est la solution d'azotate de bismuth en liqueur azotique. Ce composé a été proposé par M. Chancel pour le dosage de l'acide phosphorique par les pesées. Son emploi est basé sur l'entière solubilité du phosphate de bismuth dans les liqueurs contenant de l'acide azotique, tant à froid qu'à l'ébullition, pourvu que la quantité d'acide ne soit pas trop considérable. De plus, ce phosphate est de composition bien définie, représentée par la formule PO^4Bi''', c'est un phosphate neutre.

Les sels neutres de bismuth se dédoublant facilement en sels acides et en sels basiques insolubles, il faut que l'azotate dissous dont on doit se servir soit suffisamment acide et assez étendu pour ne pas se décomposer par l'addition d'une quantité quelconque d'eau. La proportion d'acide devra donc être déterminée d'avance.

Les pyrophosphates et les métaphosphates sont aussi précipités complètement; à l'ébullition, avec un excès de nitrate acide de bismuth, ils se transforment en phosphate neutre PO^4Bi.

Préparation des solutions limites.

La réaction étant exprimée par l'équation suivante:

$$2\,(AzO^3)^3Bi + 2\,(PO^4)\,R'^3 = 2\,PO^4Bi + 6\,AzO^3H$$

et comme

$$2\,PO^4Bi = P^2O^5 + Bi^2O^3$$

on trouve que 486 grammes d'azotate neutre de bismuth, cristallisant avec 5 molécules d'eau, précipitent complètement 142 grammes d'acide phosphorique anhydre; on en déduit que pour 1 gramme de ce dernier, il faut 6 gr. 485 du premier.

Pour préparer la solution N° 2, dont 1 cent. cube précipite 0 gr. 01 d'acide phosphorique (la solution N° 1 ne devant pas être employée à cause de sa trop grande concentration), on prendra donc 68 gr. 45 d'azotate de bismuth pur et cristallisé qu'on dissoudra dans 150 gr. d'acide azotique pur à 1,33 de densité, on ajoutera de l'eau distillée pour compléter le volume à un litre.

Le titre de la solution devra être vérifié à l'aide d'une liqueur titrée de phosphate de soude ou mieux de phosphate double de soude et d'ammoniaque qui est moins efflorescent.

Au lieu d'azotate neutre, on peut employer l'azotate basique de bismuth, dont la formule est

$$AzO^4Bi + H^2O \text{ (de cristallisation)}$$

alors pour un litre de solution 2 on prendra :

Azotate basique de bismuth.	43 gr. 10
Acide azotique à 1,33.	160 gr.
Eau distillée.	P. S.

Les solutions N° 3 seront faites en prenant 100 cent. cubes

de la solution N° 2, ajoutant 50 gr. d'acide azotique pour celle faite avec l'azotate neutre ou 60 gr. pour celle au sous-nitrate et complétant à un litre.

Pour doser l'acide phosphorique dans une substance ne contenant ni fer, ni sulfates, ni chlorures, on fera une prise d'essai de 2 gr., on les dissoudra dans l'eau acidulée par l'acide azotique ; la dissolution achevée, on ajoutera de l'eau distillée pour avoir un volume de 200 centim. cubes.

On les divisera en 20 tubes, chacun contenant 10 cent. cubes et représentant 0 gr. 10 de substance à analyser; un essai avec les 10 premiers tubes et la solution N° 2 donnera l'approximation au $^1/_{10}$. La 2e série de tubes servira à obtenir l'approximation au $^1/_{100}$ avec la liqueur N° 3, en opérant comme de coutume.

Remarques. — Si on n'est pas sûr de l'absence des pyro ou métaphosphates, on portera chaque tube à l'ébullition avant la filtration pour obtenir le phosphate neutre de bismuth.

L'alumine ne trouble pas les résultats, car M. Chancel a pu caractériser nettement un milligramme d'acide phosphorique qui se trouvait en présence de 120 milligr. d'alumine dans une solution étendue contenant plus d'un gramme d'acide azotique libre. Il n'en est pas de même du fer, des sulfates et des chlorures. On peut facilement se débarrasser de ces deux derniers genres de sels au moyen des azotates d'argent et de baryte ; pour le fer, la difficulté est plus grande.

Plusieurs moyens ont été proposés pour éliminer ce corps dans les dosages d'acide phosphorique des terres, des phosphates naturels, des superphosphates ; je citerai ceux qui pourront être employés avec les solutions d'azotate de bismuth.

Jungfleisch conseille de transformer le sel ferrique en sel ferreux, qui ne trouble plus l'exactitude des résultats au

moyen de l'hydrogène sulfuré. On filtre pour séparer le précipité de soufre et on chasse l'acide sulfhydrique à l'aide d'un courant d'acide carbonique, jusqu'à ce que le gaz qui s'échappe ne brunisse plus un papier trempé dans l'acétate de plomb.

MM. *Lechartier* et de *Gasparin* attaquent l'échantillon à analyser par l'eau régale et précipitent par l'ammoniaque la liqueur acide séparée par filtration des matières insolubles. Le précipité est recueilli, lavé ; puis redissous à froid dans l'eau acidulée par l'acide azotique au 50me. La filtration sépare, de l'oxyde de fer qui reste insoluble, l'acide phosphorique dissous.

M. *Carnot* pour se débarrasser du fer précipite l'acide phosphorique à l'aide de l'hyposulfite de soude et de l'alumine; pour cela, on traite la matière à essayer par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à cessation de l'effervescence, puis par l'eau régale à l'ébullition ; on étend, on filtre et on ajoute du chlorure d'aluminium (de 0 gr. 20 à 0 gr. 30 pour une prise d'essai de 2 grammes). On sature incomplètement les acides par l'ammoniaque, on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce que dans la liqueur froide, colorée tout d'abord en jaune par le perchlorure de fer, il se produise un léger changement de teinte tout en restant limpide. On verse alors une solution étendue d'hyposulfite de soude, on mélange rapidement par agitation jusqu'à décoloration, puis on ajoute de l'hyposulfite et de l'acétate de soude (5 gr. de chaque sel) ; on chauffe à l'ébullition pendant un quart d'heure, on filtre, on lave à l'eau bouillante le précipité d'alumine et de soufre de manière à le débarrasser entièrement des sels de fer. L'alumine entraîne ainsi la totalité de l'acide phosphorique. Le précipité est séché, calciné, en évitant le plus possible le contact de l'air qui donnerait de l'acide sulfurique pendant la combustion du soufre. On peut alors dissoudre ce produit calciné dans l'eau acidulée au di-

xième d'acide azotique, on ajoute de l'azotate de baryum pour précipiter l'acide sulfurique qui a pu se former, on chauffe, on jette sur un filtre mouillé, on lave soigneusement le filtre, on réunit les eaux de lavage et on a ainsi une solution dans laquelle on peut doser l'acide phosphorique sans cause d'erreurs.

On peut enfin se débarrasser des produits gênants (acide sulfurique, chaux, fer) en se servant de la propriété que possède le citrate d'ammoniaque de dissoudre l'oxyde de fer, l'alumine. Pour cela, on dissout le produit qui contient le phosphate dans l'acide azotique faible, on ajoute de l'acide citrique d'abord, puis de l'ammoniaque en excès, enfin du chlorure de magnésium. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien séparé du reste de la solution est lavé et dissous dans l'eau acidulée par l'acide azotique.

Applications de la méthode.

Dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates naturels, superphosphates, terres arables, roches, etc.

Analyse d'un phosphate de chaux naturel. — On fait une prise d'essai de 2 gr., on l'introduit dans un ballon, on verse peu à peu de l'acide azotique; quand l'effervescence a cessé, on chauffe doucement le ballon jusqu'à l'ébullition, on décante, on filtre, on lave à plusieurs reprises le résidu insoluble avec de l'eau bouillante et on filtre jusqu'à ce que les liqueurs qui passent ne soient plus acides. On réunit toutes les liqueurs filtrées et on se débarrasse du fer, des sulfates et des chlorures par l'un des procédés qui viennent d'être indiqués. La solution de phosphate purifiée est complétée à 200 cent. cubes.

Analyse d'un superphosphate.— On pourra doser : 1° l'acide phosphorique total en opérant comme pour le phosphate naturel ;

2° L'acide phosphorique soluble. Pour cela on dissout par l'eau non acidulée les phosphates solubles, on décante, on filtre, on lave le résidu à plusieurs reprises, on filtre à chaque fois, on réunit les eaux de lavage, on acidule convenablement les liqueurs filtrées ; enfin, on complète à 200 cent. cubes.

3° L'acide phosphorique assimilable. On appelle ainsi, en France, l'acide phosphorique soluble à froid dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

La solution de citrate d'ammoniaque alcalin employée se prépare en versant dans une capsule 500 centimèt. cubes d'ammoniaque concentrée, 400 grammes d'acide citrique cristallisé, agitant pour que la dissolution s'effectue, laissant refroidir, transvasant dans une carafe jaugée, lavant la capsule et complétant le volume à un litre avec de l'ammoniaque concentrée. On filtre et on conserve dans un flacon bien bouché. Cette solution préparée, pour doser l'acide phosphorique assimilable dans un superphosphate, on fait une prise d'essai de deux grammes, on les traite dans un mortier par 80 cent. cubes de la solution de citrate d'ammoniaque versée par petites portions et en triturant soigneusement à chaque fois. On verse dans un ballon jaugé, on lave à plusieurs reprises le mortier à l'eau distillée, on ajoute les eaux de lavage au liquide primitif, on laisse macérer pendant une heure à la température ordinaire en ayant soin d'agiter fréquemment. On jette le tout sur un filtre, on lave, on précipite ensuite le phosphate dissous dans le citrate d'ammoniaque alcalin à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, en versant une solution de chlorure de magnésium, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque. On laisse reposer

6 à 12 heures. On dissout enfin dans l'eau acidulée par l'acide azotique le précipité séparé et parfaitement lavé ; il ne reste plus qu'à compléter à 200 centimèt. cubes pour avoir une solution dont il sera facile de déterminer la richesse en acide phosphorique par les solutions limites d'azotate de bismuth.

CALCIUM.

Pour ce corps, les pesées sont presque exclusivement employées, car, indépendamment du procédé alcalimétrique qui n'est applicable qu'au dosage de la chaux pure ou carbonatée, le calcium ne se dose par les liqueurs titrées qu'à l'aide d'une solution d'acide oxalique. On en apprécie la quantité nécessaire à la précipitation par un dosage direct ou indirect de cet acide au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse. Dans le premier cas (dosage direct), on titre l'acide oxalique de l'oxalate de chaux précipité ; dans le second, on emploie une solution titrée d'acide oxalique qu'on verse en excès dans le sel dissous, et on dose l'excès employé. La filtration difficile et les lavages multiples du précipité d'oxalate de chaux restreignent l'emploi de cette méthode. Les solutions limites pourront nous éviter ces inconvénients. Cette méthode a du reste été employée déjà pour doser la chaux contenue dans les eaux et Poggiale dans son traité d'analyse chimique (1858), la mentionne.

«Le dosage de la chaux par les procédés ordinaires, exige »une balance de précision et une certaine habileté. M. Feret »a recherché un moyen d'analyse d'une exécution facile et »à la portée des industriels eux-mêmes, et il croit l'avoir »trouvé dans l'emploi de l'oxalate d'ammoniaque par les »volumes. Si l'on part de ce principe que 887,50 ou un équi-

»valent d'oxalate d'ammoniaque cristallisé, précipitent 350 ou »un équivalent de chaux, une dissolution titrée d'oxalate »d'ammoniaque contenant 25 gramm. 20 de ce sel dans »1000 centimèt. cubes d'eau distillée, précipitera 1 centigr. »de chaux par centimètre cube.

»Pour faire le dosage de la chaux, on met dans 10 fioles »100 centimèt. cubes de l'eau à essayer et on ajoute succes- »sivement de l'hydrochlorate d'ammoniaque, puis un centi- »mètre cube de solution titrée dans la première, deux dans la »deuxième et ainsi de suite jusqu'à 10. On agite et on laisse »reposer pendant 24 heures et lorsque la liqueur est parfai- »tement claire, on décante à l'aide d'une pipette une portion »du liquide de chacune des fioles dans un verre à expérience »et on y verse une ou deux gouttes d'oxalate d'ammoniaque. »On reconnaît ainsi à quel numéro le précipité cesse de se »former. Si, par exemple, l'eau de la fiole N° 3 se trouble »encore et que celle du N° 4 conserve sa transparence, on en »conclura que l'eau essayée contient entre 30 et 40 centigr. »de chaux par litre.

»On obtient des résultats plus exacts en faisant une seconde »expérience avec une solution d'oxalate d'ammoniaque »étendue au dixième. Le deuxième essai ne doit porter que »sur la fraction inconnue. On arrive ainsi à une approxima- »tion très convenable au point de vue de l'hygiène et des »arts industriels. Mais ce procédé ne permet pas de recon- »naître sous quel état la chaux se trouve dans l'eau.»

Les modifications à faire à ce mode de dosage, pour le ramener à la méthode générale, ne porteront que sur la solution titrée. On remarque qu'un centimèt. cube de la solution Feret précipite un centigramme de chaux au lieu de précipiter des fractions décimes de gramme de calcium. La solution N° 1, dont 1 centimèt. cube précipite 0 gr. 10 de calcium devrait être faite à 355 grammes d'oxalate d'ammoniaque.

or, par suite de la faible solubilité de ce sel, cette proportion serait beaucoup trop forte; aussi ne se servira-t-on que des solutions N° 2 et N° 3.

La solution N° 2 à 35 gr. 5 d'oxalate d'ammoniaque, par 1000 centimèt. cubes, dont 1 centimèt. cube, précipite 0 gr. 01 de calcium, donnera l'approximation au dixième; si au lieu d'opérer sur 1 gramme de sel de calcium dissous dans un tube, on opère sur 0 gr. 10, ce qui fait que la prise d'essai pour les 10 tubes sera de 1 gramme seulement, la solution N° 3 donnera dans ces conditions l'approximation au $^1/_{100}$ au lieu de celle au $^1/_{1000}$ dans le cas général.

Les solutions limites d'oxalate d'ammoniaque pourront être avantageusement employées pour le dosage de la chaux dans les calcaires et les dolomies.

Connaissant le poids du calcium, pour avoir celui de la chaux, on n'a qu'à multiplier le produit par 1, 4, puisque 40 de calcium donnent 56 de chaux anhydre.

BARYUM.

Le baryum peut se doser au moyen d'une solution titrée de bichromate ou de chromate neutre de potasse en liqueur neutre ou ammoniacale; le précipité qui se forme se dépose facilement à chaud. On juge de la fin de la réaction par la teinte jaune que prend, sous l'influence d'un très léger excès de chromate, le liquide qui surnage le précipité. Les solutions limites d'acide sulfurique ou de chromate ne sont pas là bien avantageuses, car les dosages de baryte sont rares. Dans les recherches exactes, on devra opérer en pesant le sulfate de baryte, et pour les usages industriels la méthode signalée plus haut donne plus rapidement des résnltats très satisfai-

sants, les sels de baryte étant à si bon marché qu'on n'a pas besoin dans les essais d'une bien grande précision.

PLOMB.

Le plomb se dose rarement par les solutions titrées, aucune méthode applicable en général ne donnant d'une façon simple et pratique des résultats satisfaisants; néanmoins, on a indiqué plusieurs procédés volumétriques dont il faut dire quelques mots.

1° *Par l'acide oxalique.* — On précipite le plomb par l'acide oxalique, on dissout dans l'acide azotique l'oxalate de plomb dont on dose l'acide par le permanganate de potasse.

On ne doit pas se servir d'oxalate d'ammoniaque; la liqueur à précipiter doit être parfaitement neutralisée par du carbonate de soude et ne contenir aucun autre sel alcalin, surtout ammoniacal, ni d'autres métaux précipitant par l'acide oxalique.

Avant de doser l'acide oxalique, on doit s'assurer que la précipitation est complète en essayant une partie de la liqueur filtrée.

Le précipité d'oxalate de plomb doit être lavé avec soin; pour bien le rassembler, on devra le faire bouillir quelque temps.

Le dosage de l'acide oxalique par le caméléon doit s'opérer à une température voisine de 60°.

La solution de permanganate de potasse doit être vérifiée avant chaque essai, son titre pouvant varier si elle n'est pas préparée et conservée dans de bonnes conditions.

2° *Par le bichromate de potasse* ou le *chromate neutre.* (Pour les sels solubles dans l'acide azotique). — On dissout le sel dans l'acide azotique, on neutralise par l'ammoniaque ou le carbonate de soude, on ajoute de l'acétate de soude ; enfin, on verse une solution titrée de bichromate de potasse jusqu'à ce qu'une goutte du liquide éclairci colore en rouge des gouttes de solution d'azotate d'argent placées sur une assiette.

Dans ce procédé, comme dans le précédent, il faut toujours se débarrasser de certains métaux, ceux dont les chromates sont insolubles.

Lorsqu'on neutralise l'excès d'acide, on ne doit pas ajouter un excès de solution alcaline qui précipiterait déjà du plomb. De plus, l'acétate de soude doit être mis en quantité suffisante, sinon la liqueur éclaircie prendrait une teinte jaune avant la production de la réaction sur l'azotate d'argent, ce qu'il faut éviter.

Mohr ne neutralise pas l'acide azotique, il le remplace seulement par l'acide acétique, en ajoutant une certaine quantité d'acétate de soude ; il se sert du chromate neutre de potasse et sans réactif témoin. Il laisse déposer le chromate de plomb et ajoute de la solution titrée jusqu'à ce qu'elle ne produise pas de trouble dans la liqueur éclaircie, mais il reste toujours en suspension un peu de chromate de plomb qui se dépose très lentement et retarde l'opération.

3° *Par le sulfate de soude.* (Pour les sels solubles dans l'acide azotique). — On dissout le sel de plomb dans un volume connu de solution normale d'acide azotique, on ajoute en excès une dissolution neutre de sulfate de soude ; il y a formation de sulfate de plomb qui se précipite et la dissolution contient de l'azotate de soude. On dose l'acide azotique libre au moyen de la solution de potasse normale. La différence

entre la quantité d'acide azotique introduit pour dissoudre le plomb et celle de l'acide qui était libre après la précipitation, indique le poids du même acide combiné au plomb à l'état d'azotate. Il est facile de déterminer ainsi la quantité du métal.

Cette méthode, en des mains exercées, donne de bons résultats, mais on remarque qu'il faut faire usage: 1° d'une solution titrée d'acide azotique; 2° d'une solution de sulfate de soude pur; 3° d'une solution titrée de potasse. De plus, on a un certain nombre de calculs fort simples, il est vrai, mais qui compliquent toujours la méthode.

4° *Par le sulfure de sodium.*—On a également proposé de doser le plomb par le sulfure de sodium. Paul Casamajor, après avoir modifié le procédé de Pelouze pour le dosage du cuivre, l'a appliqué à celui du plomb; pour cela, il profite de la solubilité du sulfate de plomb dans les tartrates alcalins, et leur précipitation complète par le sulfure de sodium. Cette méthode n'est guère pratique, car la solution titrée de sulfure de sodium ne se conserve pas; on est obligé de la vérifier avant chaque essai à l'aide d'un gr. de plomb parfaitement pur. Il y a aussi une autre cause d'erreur, c'est que le précipité de sulfure de plomb entraîne mécaniquement avec lui une notable partie du sulfure de sodium, en sorte qu'à un moment donné on peut constater, avec le nitrate prussiate de soude par exemple, la présence d'un excès de sulfure de sodium, qui disparaît après quelque temps.

Dosage du plomb par les solutions d'acide sulfurique.

Les inconvénients des méthodes précédentes disparaissent par l'emploi des *solutions limites*.

La solution titrée qui doit être employée est celle d'acide

sulfurique ; les raisons qui la font préférer à tout autre sont les suivantes :

1° Insolubilité presque complète du sulfate de plomb dans l'eau (1 partie de sulfate de plomb exigeant 22811 parties d'eau à 11°). La solubilité dans l'eau, légèrement acidulée par l'acide azotique, est presque aussi faible. L'insolubilité est encore augmentée si on a soin d'ajouter de l'alcool à 60°.

2° La solution dans laquelle on a précipité du plomb par l'acide sulfurique filtre très bien et d'autant mieux, qu'il reste moins de plomb en dissolution.

4° Le titre de la solution d'acide sulfurique ne varie pas.

5° Enfin, la même solution d'acide sulfurique pourrait servir au dosage alcalimétrique ordinaire et aussi au dosage du baryum par le même procédé des *solutions limites.*

Préparation de la solution titrée d'acide sulfurique.

D'après le principe de la méthode, la solution d'acide sulfurique devrait être faite de telle sorte que 1 centimèt. cube précipite 0 gr. 10 de plomb, et alors il faudrait qu'il y eût par litre 47 gr. 34 d'acide sulfurique (SO^4H^2) ; cette solution donnerait l'approximation au dixième ; la solution 2 donnant l'approximation au centième serait à 4 gr. 734 par 1000 centimètres cubes. Ces chiffres sont faciles à calculer, le poids atomique du plomb étant connu (207).

On devra préparer de telles solutions spéciales pour le plomb, lorsqu'on aura à faire de nombreux dosages de cette substance.

Pour la raison donnée plus haut (5°), il est préférable de se servir de la solution normale d'acide sulfurique, portée au double de son volume avec de l'eau distillée. Un centimèt.

cube de la solution normale d'acide sulfurique, c'est-à-dire à 98 gr. par 1000 centimètres, précipite 0 gr. 207 de plomb. Si on se servait de cette solution pour avoir l'approximation au dixième, on devrait augmenter dans chaque tube d'un demi centimètre cube.

Avec la solution à 98/2 $^{00}/_{00}$, on rentre dans le cas général ou à peu près; 1 centimèt. cube précipitant 0 gr. 1035. Il est bien entendu que le nombre de centimètres trouvé dans un essai devra être multiplié par ce dernier nombre et non pas par 0 gr. 10 comme dans la solution à 4 gr. 734.

La solution 2 sera 9,8/2 par litre.

Le titre de la solution étant fixé, il ne reste plus qu'à purifier l'acide, le peser et le dissoudre, en suivant exactement les indications qui sont fournies dans tous les traités d'analyse, à propos de la préparation de la solution titrée d'acide sulfurique servant aux dosages alcalimétriques.

Le procédé des solutions limites d'acide sulfurique est applicable au dosage du plomb dans les sels solubles (azotate, acétate, etc.), dans les sels insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'acide azotique étendu (phosphate, oxalate, ainsi que les oxydes). Quant aux autres sels insolubles dans l'eau et dans l'acide azotique ou peu solubles dans cet acide, on pourrait les transformer en sels solubles, mais alors ce serait trop long; d'autres méthodes permettront d'arriver plus rapidement à des résultats satisfaisants et pour le sulfate de plomb en particulier, nous allons indiquer un peu plus loin un procédé très pratique.

Dosage du plomb dans l'étain.

Les solutions limites d'acide sulfurique pourront encore nous servir et très avantageusement au dosage du plomb dans l'étain qui sert à l'étamage des boîtes de conserves.

Au point de vue absolu, cet étain ne devrait pas contenir du plomb; mais on sait avec quelle difficulté on peut s'en procurer dans un tel état de pureté.

Dans la marine, on a tout d'abord toléré une proportion de plomb ne dépassant pas 6 %; on a reconnu que cette proportion était beaucoup trop forte, on l'a réduite à 4 %, puis à 2 %. Le cahier des charges porte actuellement que l'étain doit être pur, cependant on l'accepte encore quand il ne renferme que des traces de plomb estimées au maximum à 0 gr. 30 %, et dans ces conditions cette quantité ne saurait être nuisible.

Si on était forcé de doser le plomb allié à l'étain en si petites proportions par la méthode des pesées, il serait difficile, sinon impossible, d'y arriver. On opère, en effet, sur le produit obtenu en râclant sur une très faible épaisseur les plaques qui servent à faire les boîtes de conserves, et pour obtenir un poids raisonnable (50 gr. par exemple) on devrait en râcler plusieurs mètres carrés. Comme on a souvent à la fois plusieurs de ces alliages à analyser, on juge facilement du temps et des soins que nécessiterait une semblable façon de procéder.

M. Roux a conseillé le mode opératoire suivant: on dissout un poids connu d'alliage dans de l'acide azotique, on chasse les vapeurs nitreuses, on reprend par de l'eau, on ajoute de l'acétate de soude en solution concentrée et on laisse déposer l'acide stannique.

On prend une quantité déterminée de cette solution éclaircie et on la précipite par une liqueur titrée de bichromate de potasse, ajoutée par 10 centimèt. cubes, jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de trouble après dépôt du chromate de plomb. On dose l'excès de bichromate de potasse au moyen d'une solution contenant du sulfate double de fer et d'ammoniaque et de l'acide sulfurique qu'on verse jusqu'à

ce que la liqueur colore en vert, puis en bleu, des gouttes de ferricyanure de potassium placées sur une assiette. On procède ainsi par la méthode des touches sans filtration. Cette marche est très longue, elle exige une certaine habitude; de plus, il faut deux solutions titrées et le chromate de plomb ne se précipite pas assez rapidement pour qu'on puisse juger de suite si la quantité de bichromate ajoutée est suffisante.

Emploi des solutions limites.

Pour faire l'essai à l'aide de la solution sulfurique, voici quelle sera la façon de procéder:

On pèse exactement 5 gr. d'alliage, on les traite par de l'acide azotique aidé d'une douce chaleur; on se débarrasse des vapeurs nitreuses, on évapore à siccité, on reprend par l'eau légèrement acidulée d'acide azotique et on ajoute de l'alcool à 60° de façon à ce que le tout occupe 50 cent. cubes.

On partage ces 50 centimèt. cubes en 5 tubes et on verse de la solution d'acide sulfurique à 0 gr. 49 par litre, solution 3, dont 1 centimèt. cube sature environ 0 gr. 001 de plomb. La précipitation complète devra être opérée par une quantité de solution comprise entre 1 centimèt. cube et 3 et ne jamais dépasser ce dernier chiffre. Ce procédé a été essayé et a donné des résultats très satisfaisants.

Solutions limites de bichromate de potasse.

Les solutions limites d'acide sulfurique n'étant pas applicables au dosage du plomb dans le sulfate, on devra s'adresser pour l'essai de ses minerais à une autre méthode, puisque

le mode de désagrégation employé en métallurgie donne en général du sulfate de plomb. On se servira alors *des solutions limites de bichromate de potasse*, dont on pourra du reste faire usage dans d'autres circonstances (dosage du plomb dans les tartrates alcalins qui dissolvent le sulfate de plomb, dosage du sulfate de plomb dans le jaune de chrome, etc.).

Ce procédé est basé sur la *solubilité du sulfate de plomb* dans le *tartrate d'ammoniaque*, en présence d'un léger excès d'ammoniaque et sur *l'insolubilité complète du chromate de plomb dans ce sel.*

Pour faire un essai, on transforme le composé de plomb en sulfate, on traite le produit obtenu par le dissolvant préparé en versant dans une solution d'acide tartrique de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'on perçoive une légère odeur ammoniacale. On ramène à un volume nécessaire, on précipite ensuite par une solution titrée de bichromate de potasse, en opérant comme avec tout autre solution limite.

La liqueur titrée N° 1 se prépare de la façon suivante : on pulvérise une certaine quantité de bichromate de potasse parfaitement pur, on le fait sécher à l'étuve à 100° pour chasser l'eau d'interposition. Quand il ne perd plus de poids, on en pèse 14 gr. 24 que l'on fait dissoudre dans un litre d'eau distillée.

1 centim. cube de cette solution précipite 0 gr. 10 de plomb,

Pour en vérifier le titre, on dissout 1 gr. de plomb pur dans l'acide azotique, on évapore à siccité, on reprend par l'eau distillée l'azotate de plomb qui doit être complètement précipité par 10 centim. cubes de la solution.

On préparera la liqueur N° 2 en prenant 100 centim. cubes de la première pour en faire un litre.

Essai de la Galène.

Dans les essais de la galène, on a l'habitude de dissoudre le sulfure dans l'acide azotique, et de précipiter ensuite l'azotate par l'acide sulfurique. Du poids du précipité ainsi obtenu, on juge de la valeur du minerai; or, en présence des sulfures, il se forme ainsi une notable quantité d'acide sulfurique, et par suite de sulfate de plomb qui reste dans les parties insolubles du minerai ; cette cause d'erreur disparaît si, à la quantité de plomb provenant de l'azotate, on ajoute celle qui est restée à l'état de sulfate dans le résidu insoluble. Pour cela, on épuise ce résidu par deux ou trois traitements à l'aide de la solution de tartrate ammoniacal, on complète à un volume suffisant qu'on partage en un nombre convenable de tubes, enfin, on dose à l'aide des solutions limites de bichromate de potasse, on obtient ainsi facilement la richesse totale en métal du minerai.

Au lieu de déterminer séparément la valeur en plomb de l'azotate par une pesée du sulfate ou bien par les solutions limites d'acide sulfurique, il est préférable de précipiter le métal par une solution quelconque d'acide sulfurique pur, de recueillir le précipité, de le laver, de le dissoudre dans une solution de tartrate ammoniacal, enfin, d'ajouter cette nouvelle liqueur à celle qui contient le sulfate du résidu insoluble. On dose ainsi la totalité du plomb par les solutions de bichromate de potasse.

Dosage du sulfate de plomb dans le jaune de chrome.

Le chromate de plomb préparé par le commerce contient toujours une quantité plus ou moins considérable de sulfate de plomb, ayant une origine différente suivant le mode de préparation du jaune de chrome. Si ce corps est préparé en précipitant le chromate jaune de potasse par l'acétate de plomb, le sulfate provient du sulfate de potasse que contient toujours le chromate de potasse du commerce; quand on le prépare suivant le procédé de Liebig, en faisant réagir à chaud le chromate de potasse sur le sulfate de plomb, il y a toujours du sulfate de plomb non décomposé. Il y a, au point de vue industriel, un certain intérêt à pouvoir doser rapidement la quantité de sulfate de plomb contenue dans le chromate.

Les *solutions limites de bichromate de potasse*, après dissolution du sulfate de plomb dans le tartrate d'ammoniaque, pourront être dans ce cas avantageusement employées.

CONCLUSIONS.

La méthode des solutions limites est d'une exécution rapide, ou si elle exige du temps pour la formation des précipités, elle ne demande aucune surveillance. Elle est simple, à la portée de tout le monde: un ouvrier auquel on aura montré une fois la façon de procéder, la solution titrée lui étant donnée toute préparée, conduira son opération aussi bien que pourrait le faire une personne habituée à ce genre de dosage.

Elle dispense des soins et de la peine de l'analyse par les pesées, et sur certains procédés volumétriques elle offre des avantages sérieux, entre autres celui de se passer de réactif témoin; c'est la solution elle-même qui en tient lieu.

Elle a aussi ses inconvénients : on dépense beaucoup de solution titrée, les filtrations ne se font pas toujours très commodément; enfin, la méthode des solutions limites ne donne que des résultats approximatifs qui se rapprocheront, il est vrai, d'autant plus de l'exactitude absolue, que les séries d'essais pourront être plus nombreuses. Mais pour une analyse demandant une certaine précision, cette méthode devra toujours être laissée de côté.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 12 février 1887
Le Recteur de l'Académie,
Correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E. DIACON.

LISTE DES PRÉPARATIONS.

Bisulfure de calcium.

Tartrate d'ammoniaque.

Azotate de bismuth.

Oxalate d'ammoniaque.

Bichromate de potasse.

Sulfo-antimoniate de sodium.

Acétate neutre de plomb.

Teinture d'arnica.

Alumine pure.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

Annales de Physique et de Chimie.

Journal de Pharmacie et de Chimie.

Wurtz. — Dictionnaire de Chimie.

Mohr. — Traité d'analyse par les liqueurs titrées.

Poggiale. — Traité d'analyse quantitative.

Frésénius. — Traité d'analyse chimique.

Pelouze et Fremy. — Traité de Chimie.

Jungfleisch. — Manipulations de Chimie.